

Japanese Patent Application No. 2003-30128 (Not yet Laid-Open)

Application date : February 6, 2003

Applicant : RICOH CO., LTD.

Title : DEVELOPING APPARATUS AND IMAGE FORMING APPARATUS

5

[Document Type] Abstract

[Abstract]

[Object] To provide an image forming apparatus that can reduce image fogging due to toner scattering.

10 [Means] In a two-component developer carried on the surface of a developing- roller 43, in which a toner and a magnetic carrier suitable for use are specified, parameters relating to charging of the toner in a developing apparatus are set so that the number ratio of toner particles having a relational expression of  $0.2 > 10^3 \times q^2 / d^5$  is equal to 10% or less. Specifically, as such

15 parameters, the kinds of the toner and a magnetic carrier are specified, and developer stirring performances (stirring speed, magnetic distribution of a magnet, a doctor gap, and the like) of the developing apparatus unit are set.

[Selected Figure] Fig. 6

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 0208514  
 【提出日】 平成15年 2月 6日  
 【あて先】 特許庁長官 殿  
 【国際特許分類】 G03G 15/08  
 【発明の名称】 現像装置及び画像形成装置  
 【請求項の数】 6  
 【発明者】  
     【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1丁目 3番 6号 株式会社リコー内  
     【氏名】 青木 勝弘  
 【発明者】  
     【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1丁目 3番 6号 株式会社リコー内  
     【氏名】 池口 弘  
 【発明者】  
     【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1丁目 3番 6号 株式会社リコー内  
     【氏名】 三好 康雄  
 【特許出願人】  
     【識別番号】 000006747  
     【氏名又は名称】 株式会社リコー  
     【代表者】 桜井 正光  
 【代理人】  
     【識別番号】 100098626  
     【弁理士】  
     【氏名又は名称】 黒田 壽  
 【手数料の表示】  
     【予納台帳番号】 000505  
     【納付金額】 21,000円  
 【提出物件の目録】  
     【物件名】 明細書 1  
     【物件名】 図面 1  
     【物件名】 要約書 1  
     【包括委任状番号】 9808923  
 【プルーフの要否】 要  
 【書類名】 明細書  
 【発明の名称】 現像装置及び画像形成装置  
 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トナー及び磁性キャリアを含有する二成分現像剤を収容する剤収容部と、  
 該剤収容部内に補給されたトナーと二成分現像剤とを攪拌する攪拌手段と、  
 所定方向に表面移動する過程で、該剤収容部内の二成分現像剤をその表面に担持  
 し、画像形成装置の潜像担持体との対向位置で該潜像担持体上の潜像の現像に用  
 いた後、該剤収容部に戻す現像剤担持体とを有する現像装置において、  
 上記現像剤担持体の表面に担持された二成分現像剤中で次の関係式を具備するト  
 ナー粒子の個数比率が0～10 [%] になるように、現像装置内におけるトナー  
 の帯電に関するパラメーターを設定したことを特徴とする現像装置。

【数 1】

$$2500m > \mu \frac{0.75}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{q}{r} \right)^2$$

※但し、 m：トナー粒子の質量      μ：トナー～磁性キャリア間の摩擦係数

π：円周率（3.14）      ε<sub>0</sub>：真空中の誘電率（8.85×10<sup>-12</sup> [F/m]）

r：トナー粒子の半径 [m]      q：トナー粒子の電荷量 [C]

【請求項 2】

トナー及び磁性キャリアを含有する二成分現像剤を収容する剤収容部と、  
該剤収容部内に補給されたトナーと二成分現像剤とを攪拌する攪拌手段と、  
所定方向に表面移動する過程で、該剤収容部内の二成分現像剤をその表面に担持し、  
画像形成装置の潜像担持体との対向位置で該潜像担持体上の潜像の現像に用いた後、  
該剤収容部に戻す現像剤担持体とを有する現像装置であって、  
上記現像剤担持体の表面に担持された二成分現像剤中で、正規極性とは逆極性に帯電し、  
且つ次の関係式を具備するトナー粒子の個数比率が0～5 [%]になるように、  
現像装置内におけるトナーの帯電に関するパラメーターを設定したことを特徴とする現像装置。

【数2】

$$\frac{|-Q|}{D} > 1$$

※但し、 $| -Q |$  : トナー逆帯電量の絶対値 [fC]

D : トナーの直径 (粒径) [10 μm]

【請求項3】

請求項1又は2の現像装置であって、  
上記トナーが、3～7 [μm] の粒径のトナー粒子を個数比率で70 [%] 以上含むことを特徴とする現像装置。

【請求項4】

請求項1、2又は3の現像装置であって、  
上記トナーにおける重量平均径を個数平均径で除した値が、1.3以下であることを特徴とする現像装置。

【請求項5】

請求項1、2、3又は4の現像装置であって、  
上記トナーの平均円形度が0.96以上であることを特徴とする現像装置。

【請求項6】

潜像を担持する潜像担持体と、該潜像担持体上の潜像を現像する現像装置と、  
該現像装置の剤収容部内にトナーを補給するトナー補給手段とを備える画像形成装置において、  
上記現像装置として、請求項1、2、3、4又は5のものをを用いたことを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、潜像担持体上に担持された潜像を、トナー及び磁性キャリアを含有する二成分現像剤によって現像する現像装置、及びこれを用いる複写機、ファクシミリ、プリンタ等の画像形成装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、いわゆる二成分現像方式の画像形成装置が知られている。この種の画像形成装置では、感光体等の潜像担持体に担持された潜像を現像する現像装置が、現像ロール等の現像剤担持体を所定方向に表面移動させる。この表面移動に伴い、現像剤担持体は剤収容部内に収容されている二成分現像剤を担持して潜像担持体との対向位置に搬送し、ここで潜像の現像に寄与させた後、剤収容部に戻す。剤収容部内に戻された二成分現像剤は、トナー補給手段によって適量のトナーが補給された後、再び現像剤担持体に担持されて現像に寄与する。この際、新たに補給されたトナーは、剤収容部内で磁性キャリアとともに攪拌されたり、現像剤担持体上で磁性キャリア同士がその動きによって擦れ合ったりすることで摩擦帯電せしめられる。

【0003】

高画質化に伴ってトナーの小径化が進められる近年では、このような二成分現像方式を実施する画像形成装置において、磁性キャリア表面からのトナー飛散によって非画像部が汚れるいわゆるカブリ画像が生じ易くなっている。一般に、トナーは粒径が小さくなるほど帯電の立ち上がりが悪くなるため、剤収容部に補給

されてから潜像担持体との対向位置に搬送されるまでの間に十分に帯電することができず、帯電不足による飛散を引き起こし易くなるからである。

【0004】

そこで、特許文献1において、 $q/d$  値 ( $q$ : トナー粒子の電荷量、 $d$ : トナー粒子の粒径) の度数分布のピーク値及びボトム値を所定の数値範囲に規定して、帯電の立ち上がりを向上させたトナーが提案されている。

【0005】

【特許文献1】

特開平11-237761号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このようなトナーであっても、剤収容部に補給されてから潜像担持体との対向位置に搬送されるまでの間に、帯電が十分に立ち上がるとは限らない。これは次に説明する理由による。即ち、トナーの帯電の立ち上がりには、トナー自体の帯電性能もさることながら、現像装置内におけるトナーの帯電に関するパラメーターが大きく関与する。現像装置による二成分現像剤の攪拌能力や、トナー粒子に対する磁性キャリアの摩擦性などといったパラメーターである。よって、上記特開平11-237761号公報に記載のトナーであっても、上記攪拌能力の設定などによっては、帯電が十分に立ち上がる前に潜像担持体との対向位置まで搬送されて、トナー飛散を顕著に生ずるおそれがある。

【0007】

本発明は、以上の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、トナー飛散に起因するカブリ画像を従来よりも抑えることができる現像装置及びこれを用いる画像形成装置を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、請求項1の発明は、トナー及び磁性キャリアを含有する二成分現像剤を収容する剤収容部と、該剤収容部内に補給されたトナーと二成分現像剤とを攪拌する攪拌手段と、所定方向に表面移動する過程で、該剤収容部内の二成分現像剤をその表面に担持し、画像形成装置の潜像担持体との対向位置で該潜像担持体上の潜像の現像に用いた後、該剤収容部に戻す現像剤担持体とを有する現像装置において、上記現像剤担持体の表面に担持された二成分現像剤中で次の関係式を具備するトナー粒子の個数比率が0~10 [%] になるように、現像装置内における上記トナーの帯電に関するパラメーターを設定したことを特徴とするものである。

【数3】

$$2500m > \mu \frac{0.75}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{q}{r} \right)^2$$

※但し、  $m$ : トナー粒子の質量  $\mu$ : トナー~磁性キャリア間の摩擦係数

$\pi$ : 円周率 (3.14)  $\epsilon_0$ : 真空中の誘電率 ( $8.85 \times 10^{-12}$  [F/m])

$r$ : トナー粒子の半径 [m]

$q$ : トナー粒子の電荷量 [C]

また、請求項2の発明は、トナー及び磁性キャリアを含有する二成分現像剤を収容する剤収容部と、該剤収容部内に補給されたトナーと二成分現像剤とを攪拌する攪拌手段と、

所定方向に表面移動する過程で、該剤収容部内の二成分現像剤をその表面に担持し、画像形成装置の潜像担持体との対向位置で該潜像担持体上の潜像の現像に用いた後、該剤収容部に戻す現像剤担持体とを有する現像装置であって、上記現像剤担持体の表面に担持された二成分現像剤中で、正規極性とは逆極性に帯電し、且つ次の関係式を具備するトナー粒子の個数比率が0~5 [%] になるように、現像装置内における上記トナーの帯電に関するパラメーターを設定したことを特徴とするものである。

【数4】

$$\frac{|-Q|}{D} > 1$$

※但し、 $|-Q|$ ：トナー逆帯電量の絶対値 [fC]

D：トナーの直径（粒径）[10μm]

また、請求項3の発明は、請求項1又は2の現像装置であって、上記トナーが、3～7 [μm] の粒径のトナー粒子を個数比率で70 [%] 以上含むことを特徴とするものである。

また、請求項4の発明は、請求項1、2又は3の現像装置であって、上記トナーにおける重量平均径を個数平均径で除した値が、1.3以下であることを特徴とするものである。

また、請求項5の発明は、請求項1、2、3又は4の現像装置であって、上記トナーの平均円形度が0.96以上であることを特徴とするものである。

また、請求項6の発明は、潜像を担持する潜像担持体と、該潜像担持体上の潜像を現像する現像装置と、該現像装置の剤収容部内にトナーを補給するトナー補給手段とを備える画像形成装置において、上記現像装置として、請求項1、2、3、4又は5のものをを用いたことを特徴とするものである。

【0009】

これらの発明において、請求項1の構成を備えるものでは、次に説明する理由により、トナー飛散によるカブリ画像を従来よりも抑えることができる。即ち、現像剤担持体上においては、二成分現像剤がこれを現像剤担持体表面に向けて拘束する磁力の変化に伴って磁性キャリアを穂立ちさせたり、立たせていた穂を寝かししたり（以下、穂倒れという）する。このような穂立ちや穂倒れの際に、磁性キャリア同士との衝突が起こり、磁性キャリア表面に付着しているトナーに多少なりとも衝撃が付与される。そして、その衝撃に伴ってトナーに生ずる慣性力が、トナーと磁性キャリアとの付着力を上回ると、トナーが磁性キャリア表面から離脱して飛散してしまうことになる。このときのトナー飛散条件は、トナーに生ずる慣性力を $F_i$ 、トナーと磁性キャリアとの静電的付着力を $F_e$ 、トナーと磁性キャリアとの非静電的付着力を $F_v$ でそれぞれ表すと、次に示す関係式のようになる。

【数5】

$$F_i > F_e + F_v$$

※但し、 $F_i$ ：トナーに生ずる慣性力

$F_e$ ：トナーと磁性キャリアとの静電的付着力

$F_v$ ：トナーと磁性キャリアとの非静電的付着力

また、トナーに生ずる慣性力 $F_i$ 、トナーと磁性キャリアとの静電的付着力 $F_e$ は、それぞれ次のようになる。

【数6】

$$F_i = m \frac{dV}{dt}$$

※但し、 $m$ ：トナー粒子の質量  $dt$ ：トナーに対する衝撃時間 [sec]

$dV$ ：トナー粒子の速度変化

【数7】

$$F_e = \mu \frac{a}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{q}{r} \right)^2$$

※但し、 $\mu$ ：トナー～磁性キャリア間の摩擦係数  $\pi$ ：円周率（3.14）

$\epsilon_0$ ：真空中の誘電率（ $8.85 \times 10^{-12}$  [F/m]）

$a$ ：定数  $q$ ：トナー粒子の電荷量 [C]  $r$ ：トナー粒子の半径 [m]

これらを代入すると、上記数5で示した関係式は次のように変形される。

【数8】

$$m \frac{dV}{dt} > \mu \frac{a}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{q}{r} \right)^2 + F_v$$

ここで、トナー粒子には、磁性キャリアとの非静電的付着力 $F_v$ を低減するための添加剤を添加して、粒子表面に微妙な凸部を設けているのが一般的である。この微妙な凸部は、磁性キャリアとの摺擦に伴って粒子内に徐々に埋没してしまうが、二成分現像剤に補給された新たなトナー粒子では、凸部埋没が殆ど起こっていない。このため、補給直後のトナー粒子においては、磁性キャリアとの非静電的付着力 $F_v$ が無視しても差し支えないほど小さな値となる。

また、一般的な画像形成装置においては、上記数7や数8で示した関係式における定数 $a$ が概ね0.75になることが経験的にわかっている。

更に、上記数6や数8で示した関係式における $dV/dt$ は、トナーに生ずる加速度を示しており、現像剤担持体の表面移動速度や磁力発生手段の磁極分布などの条件によって異なってくる。しかしながら、本発明者らが様々な条件を想定して（パラメーターを様々な変化させて）コンピューターによるシミュレーションを行った結果、剤担持面1周あたりで生ずる加速度の最大値は条件にかかわらず、概ね次のようになることがわかった。

【数9】

$$\frac{dV}{dt} = \frac{0.25}{0.0001} = 2500$$

そこで、上記数8で示した関係式に対し、 $dV/dt$ としてこの2500[m/sec<sup>2</sup>]を代入するとともに、定数 $a$ として0.75を代入し、且つ、非静電的付着力 $F_v$ を削除すると、先に数3（数1も同じ）で示した関係式を得ることができる。現像剤担持体上において、この関係式を具備してしまうトナー粒子の割合、即ち、上記慣性力 $F_i$ が上記静電的付着力 $F_e$ を上回ってしまう「帯電不足トナー粒子」の割合が多くなると、トナー飛散量がカブリ画像を顕著に発生させるほど増加してしまうことになる。このような考察に基づいて、本発明者らは、後述する実験例を実施して、上記数3（数1）で示した関係式を具備するトナー粒子の割合と、トナー飛散量との関係を調べてみた。すると、「帯電不足トナー粒子」の個数比率を10[%]以下に留めれば、カブリ画像を生じない程度までトナー飛散量を少なくできることがわかった。よって、現像剤担持体上にて「帯電不足トナー粒子」の個数比率を0～10[%]にするようにトナーの帯電に関するパラメーターを設定したことで、トナー飛散によるカブリ画像を従来よりも抑えることができる。なお、このパラメーターには、剤収容部内に収容された二成分現像剤を攪拌する攪拌手段の攪拌能力の他、トナー自体の帯電性や、トナーに対する磁性キャリアの摩擦性なども含まれる。これらトナー自体の帯電性や、トナーに対する磁性キャリアの摩擦性というパラメーターを設定する方法については、使用に適したトナー及び磁性キャリアをユーザーに指定することによって行えばよい。更に、この指定については、例えば、そのトナー及び磁性キャリアを剤収容部に初期投入した状態で現像装置や画像形成装置を出荷することによって行えばよい。また例えば、そのトナー及び磁性キャリアを現像装置や画像形成装置とともに梱包して出荷することによって行ってもよい。また例えば、そのトナー及び磁性キャリアの製品番号や商品名などを、現像装置本体、画像形成装置本体、これらの取扱説明書などに明記することによって行ってもよい。また例えば、ユーザーに対して書面や電子データ等をもって上記製品番号や商品名などを通知することによって行ってもよい。

【0010】

また、請求項2の構成を備える発明においては、次に説明する理由により、トナー飛散によるカブリ画像の発生を従来よりも抑えることができる。即ち、一般に、トナー粒子と磁性キャリアとの間に生ずる静電的付着力 $F_e$ は、そのトナー粒子が正規極性に帯電したときに効果的に発揮され、逆極性に帯電してしまうと生じ難くなってしまう。このため、逆極性に帯電してしまういわゆる逆帯電トナー粒子が多くなると、トナー飛散量も増加する傾向にある。但し、厳密には、逆極性であることが上記静電的付着力 $F_e$ に直接的に関わってくるのではなく、逆極性の電荷量とトナー粒子の大きさとの比率が静電的付着力 $F_e$ を左右する大きな要因となる。そこで、本発明者らは、後述する実験例により、この比率が反映されている上記数4（数2も同じ）で示した関係式を具備するトナー粒子の現像

担持体上における個数比率と、トナー飛散量との関係を調べてみた。すると、現像剤担持体上において上記数4（数2）で示した関係式を具備するトナー粒子の個数比率が5 [%] 以下であれば、カブリ画像を許容レベルに抑え得る程度のトナー飛散量となることがわかった。よって、かかる個数比率を0～5 [%] にするようにトナーの帯電に関するパラメーターを設定したことで、トナー飛散によるカブリ画像を従来よりも抑えることができる。なお、パラメーターの設定については、請求項1の発明と同様に行えばよい。

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を、電子写真方式の画像形成装置であるレーザープリンタ（以下、単にプリンタという）に適用した第1実施形態について説明する。

まず、本プリンタの基本的な構成について説明する。図1は、このプリンタの概略構成図である。同図において、潜像担持体であるドラム状の感光体1の周囲には、帯電手段2、図示しない露光手段、現像装置4、転写手段5、クリーニング手段7、除電手段8などが配設されている。また、転写手段5の図中左側方には、定着手段6が配設されている。

#### 【0012】

上記感光体1は、アルミ等の素管の表面に感光性を発揮する有機感光層が形成されたもので、図示しない駆動手段によって図中時計回りに回転駆動される。このように回転駆動される感光体1の表面は、上記帯電手段2との対向位置にて、例えば後述のトナーの帯電極性と同極性に一樣帯電せしめられる。帯電手段2としては、コロトロン等によって感光体1に対して非接触で帯電処理を施す帯電チャージャの他、帯電バイアスが印加される帯電ローラ等の帯電部材を感光体1に接触させる接触帯電方式のものをを用いることができる。一樣帯電せしめられた感光体1の表面は、パーソナルコンピューター等から送られてくる画像情報に基づいて図示しないレーザー発信手段を駆動する上記露光手段によるレーザー光Lの光走査によって静電潜像を担持する。この静電潜像は、感光体1の表面移動に伴って上記現像装置4との対向位置である現像領域を通過する際に、トナーが付着せしめられてトナー像に現像される。

#### 【0013】

上記転写手段5は、上記現像領域よりもドラム回転方向下流側において、転写ローラを感光体1表面に当接させながら回転させて転写ニップを形成している。この転写ローラは、図示しない電源によってトナーとは逆極性の転写バイアスが印加されている。感光体1上で現像された上記トナー像は、感光体1の表面移動に伴って転写ニップに進入する。

#### 【0014】

転写ニップの図中右側方には、図示しないレジストローラ対が配設されている。このレジストローラ対は、図示しない給紙手段から送られてくる転写紙をローラ間に挟み込んだ後、感光体1上のトナー像に重ね合わせ得るタイミングで転写ニップに向けて送り出す。よって、転写ニップでは、感光体1上のトナー像が転写紙に重ね合わせながら押圧される。そして、上記転写バイアスが印加される転写ローラと、感光体1の静電潜像との間に形成される転写電界やニップ圧の影響を受けて、トナー像が感光体1表面から転写紙上に静電転写される。なお、転写手段5としては、図示のような転写ローラ方式のもの他、転写ベルト方式のものや、転写チャージャ方式のものをを用いることもできる。

#### 【0015】

このようにしてトナー像が転写された転写紙は、感光体1や転写ローラの回転に伴って転写ニップを出た後、上記定着手段6に送られる。定着手段6は、図示しないハロゲンランプ等の発熱手段を内包する定着ローラと、これに当接しながら回転する押圧ローラとによって定着ニップを形成しており、送り込まれて来た転写紙をこの定着ニップに挟み込む。そして、加熱処理や加圧処理により、転写紙上にトナー像を定着せしめる。

#### 【0016】

上記転写ニップを通過した感光体1表面に付着している転写残トナーは、上記クリーニング手段7によってドラム表面から除去される。この除去によってクリ

クリーニングが施された感光体1表面は、除電手段8によって残留電荷が除去された後、上記帯電手段2によって一様帯電せしめられて初期化される。

#### 【0017】

図2は、上記感光体1の周囲を拡大して示す拡大構成図である。本プリンタは、上記感光体1、帯電手段2、現像装置4、クリーニング手段7及び除電手段8を1つの共通の筐体内に包せしめたプロセスカートリッジ100を用いている。このプロセスカートリッジ100は、プリンタ本体に対して着脱可能に構成されており、寿命到達時に交換される。なお、同図では、帯電手段2として、図1で示した帯電チャージャ方式のものに代えて、ローラ方式のものを示している。

#### 【0018】

上記現像装置4は、感光体1に所定の間隙を介して対向する現像ロール43を有している。また、第1剤収容部44、第1搬送スクリュウ45、第2剤収容部46、第2搬送スクリュウ47、トナー濃度センサ（以下、Tセンサという）48、ドクターブレード49なども有している。

#### 【0019】

現像装置4のケーシング内は、仕切壁によって第1剤収容部44と第2剤収容部46とに分かれており、それぞれマイナス帯電性のトナーと、磁性キャリアを含む二成分現像剤が収容されている。第1剤収容部44内には第1搬送スクリュウ44が配設されており、図示しない駆動手段によって回転駆動されることで、第1剤収容部44内の二成分現像剤を図中手前側から奥側に向けて搬送する。現像ロール43は、第1搬送スクリュウ44に対して、第1剤収容部44の図中左側方で所定の間隙を介して対向するように平行配設されている。また、図示しない駆動手段によって図中反時計回りに回転駆動せしめられる非磁性材料からなるパイプ状の現像スリーブ41と、これに連れ回らないように内部固定されたマグネットローラ42とを有している。第1剤収容部44内において、攪拌手段たる第1搬送スクリュウ44によって攪拌搬送される二成分現像剤は、現像剤担持体たる現像ロール43のマグネットローラ42の磁力によって現像スリーブ42表面に引き寄せられる。そして、回転駆動せしめられる現像スリーブ41に連れ回って第1剤収容部44から汲み上げられる。汲み上げられた二成分現像剤は、スリーブ表面に所定の間隙を介して対向するドクターブレード49によってその層厚が規制されてから、感光体1に対向する現像領域に搬送され、ここで感光体1上の静電潜像にトナーを付着させる。この付着により、感光体1Y上の静電潜像がトナー像に現像される。現像によってトナーを消費した二成分現像剤は、現像スリーブ41の回転に伴って第1剤収容部44内に戻される。

#### 【0020】

現像ロール43の現像スリーブ41上から第1剤収容部44内に戻された二成分現像剤は、第1搬送スクリュウ45の回転に伴って現像装置4の図中奥側の端部付近まで搬送される。ここでは、第1剤収容部44と第2剤収容部46との間に仕切壁が設けられておらず、二成分現像剤が前者から後者に進入する。第2剤収容部46内では、図示しない駆動手段によって回転駆動される攪拌手段たる第2搬送スクリュウ47によって二成分現像剤が図中奥側から手前側へと攪拌搬送される。この攪拌搬送の際、図示しないトナー補給手段から適宜補給される新たなトナーを取り込んで、そのトナー濃度を復活させる。そして、現像装置4の図中手前側の端部付近まで搬送される。ここにも、上記仕切壁が設けられていないため、二成分現像剤は、第2剤収容部47内から第1剤収容部44内に戻る。このようにして、二成分現像剤は、現像装置3内において第1剤収容部44→現像ロール3→第1剤収容部44→第2剤収容部46→第1剤収容部44という循環経路を搬送される。

#### 【0021】

上記第2剤収容部46には、図示しないトナー補給手段が接続されており、これによって新たなトナーが適宜補給される。具体的には、第2剤収容部46の底部に設けられた透磁率センサからなるTセンサ48は、第2搬送スクリュウ47によって搬送される二成分現像剤の透磁率に応じた値の電圧を出力する。二成分現像剤の透磁率は、トナー濃度とある程度の相関を示すため、Tセンサ48はト



ナー濃度に応じた値の電圧を出力することになる。この出力電圧の値は、図示しない制御部に送られる。この制御部は、RAMを備えており、この中にTセンサ48からの出力電圧の目標値である $V_{tref}$ を格納している。そして、Tセンサ48からの出力電圧の値を $V_{tref}$ に近づけるように、図示しないトナー補給手段を駆動制御して第2剤収容部46内にトナーを適宜補給させる。このような補給制御により、現像装置3内の二成分現像剤のトナー濃度が所定の範囲内に維持される。

#### 【0022】

図3は、上記感光体1と現像ローラ43とを拡大して示す拡大構成図である。感光体1は、 $185\text{ [mm/sec]}$ の線速で図中時計回りに回転駆動せしめられる。また、直径 $\phi=18\text{ [mm]}$ の非磁性パイプからなる現像スリーブ41は、 $280\text{ [mm/sec]}$ の線速で図中反時計回りに回転駆動せしめられる。このようにして回転駆動せしめられる感光体1と現像スリーブ41との間には、 $0.4\text{ [mm]}$ の現像ギャップGが形成されている。現像スリーブ41の内部にスリーブと連れ回らないように固定されているマグネットローラ42は、周方向に並ぶ5つの磁極P1(S極)、P2(N極)、P3(S極)、P4(S極)、P5(N極)を有している。これらのうち、磁極P1は、感光体1と現像スリーブ41とが対向する現像領域のスリーブ裏側に配設された現像磁極となっており、5つの磁極の中で最も強い磁力を発揮する。その磁束密度は $100\text{ [mT]}$ となっており、スリーブ上の二成分現像剤を現像領域で穂立ちさせて磁気ブラシを形成する役割を担っている。かかる磁極P1の磁力によって現像スリーブ41上に形成された磁気ブラシは、その先端を感光体1に摺擦させながら、 $0.4\text{ [mm]}$ の現像ギャップGを通過する。このとき、感光体1の非画像部電位VD、潜像部電位VL、現像スリーブ(に印加される現像バイアスの)電位VBは、それぞれ $-350\text{ [V]}$ 、 $-50\text{ [V]}$ 、 $-250\text{ [V]}$ になっている。すると、上記現像領域にて、感光体1の潜像部と摺擦する磁気ブラシの先端のトナーには、 $200\text{ [V]}$ ( $VL-VB=200$ )の現像ポテンシャルが作用する。これにより、磁性キャリアCの表面から感光体1の潜像部に静電的に転移してトナー像を形成する。一方、感光体1の非画像部と摺擦する磁気ブラシの先端のトナーには、 $-100\text{ [V]}$ ( $VD-VB=-100$ )の非現像ポテンシャルが作用するため、非画像部へのトナー付着が阻止される。なお、磁極P1は、感光体1に対する角度が $0^\circ$ であり、その半値幅が $42^\circ$ になっている。また、磁極P2は、その磁束密度が $90\text{ [mT]}$ で、半値幅が $42^\circ$ になっている。

#### 【0023】

現像スリーブ41の回転に伴って上記現像領域を通過した後の磁気ブラシは、立てていた穂を磁力の低下に伴って寝かしながら、上記磁極P2の磁力によってスリーブ上に拘束されて移動する。そして、図示しない第1剤収容部(図2の44)との対向領域において、S極の上記磁極P3と、S極の上記磁極P4との間に形成される反発磁界の影響を受けて、現像スリーブ41表面から離脱して第1剤収容部内に戻される。この後、反発磁界よりもスリーブ回転方向下流側では、磁極P4の磁力によって第1剤収容部内の二成分現像剤が現像スリーブ41表面に汲み上げられる。そして、ドクターブレード49の先端とスリーブ表面との間に形成される $0.8\text{ [mm]}$ のドクタギャップで層厚が規制された後、上記現像領域に搬送される。ドクターブレード49による層厚規制位置には、磁極P5が配設されている。この磁極P5でスリーブ表面に引き寄せされながら層厚が規制される二成分現像剤中では、トナーの摩擦帯電が促進される。なお、二成分現像剤中の磁性キャリアとトナーとの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1~10重量部程度である。

#### 【0024】

トナーとしては、粒子に添加剤が含有せしめられたものを用いている。この添加剤としては、従来から公知のものを使用することができる。具体的には、Si、Ti、Al、Mg、Ca、Sr、Ba、In、Ga、Ni、Mn、W、Fe、Co、Zn、Cr、Mo、Cu、Ag、V、Zr等の酸化物や複合酸化物等である。特に、Si、Ti、Alの酸化物であるシリカ、チタニア、アルミナなどが好適である。添加剤の添加量は、母体粒子100重量部に対して $0.5\sim1.8$

重量部であることが好ましく、特に好ましくは、0.7～1.5重量部である。添加剤の添加量が、0.5重量部未満であると、トナーの流動性が低下するため、十分な帯電性が得られず、地汚れやトナー飛散の原因になり易い。また1.8重量部より多いと、流動性は向上するものの、ビビリ、ブレードめくれ等による感光体クリーニング不良や、トナーから遊離した添加剤による感光体等へのフィルミングが生じ易くなる。そして、クリーニングブレードや感光体等の耐久性が低下し、定着性も悪化する。さらには、細線部におけるトナーのチリが発生しやすくなり、特に、フルカラー画像における細線の出力の場合には、少なくとも2色以上のトナーを重ねる必要性から、付着量の増加によって特にその傾向が顕著になる。また、カラートナーの場合には、添加剤が多く含有されていると、透明シートに形成されたトナー画像をオーバーヘッドプロジェクターで投影した場合に投影像にかげりが生じ、鮮明な投影像が得られ難くなる。なお、添加剤の含有量を測定する方法としては種々のものが知られているが、蛍光X線分析法で求めるのが一般的である。添加剤の含有量既知のトナーについて、蛍光X線分析法で検量線を作成し、この検量線を用いて、添加剤の含有量を求める方法である。

#### 【0025】

また、トナーとしては、処理剤を用いた表面処理を施したものをを用いることが望ましい。かかる表面処理に用いる処理剤としては、有機系シラン化合物などが好ましい。例えば、メチルトリクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン等のアルキルクロロシラン類、ジメチルジメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン等のアルキルメトキシシラン類である。また、ヘキサメチルジシラザン、シリコーンオイル等でもよい。表面処理方法としては、有機シラン化合物を含有する溶液中に添加剤を漬積し乾燥させる方法、添加剤に有機シラン化合物を含有する溶液を噴霧し乾燥させる方法等が挙げられる。

#### 【0026】

また、トナーとしては、体積平均粒径の範囲が3～7 [ $\mu\text{m}$ ]であるものをを用いることが望ましい。本プリンタでは、体積平均粒径6.8 [ $\mu\text{m}$ ]のものが用いられており、1200 [dpi]以上の高解像度の画像にも十分対応する事が可能である。

#### 【0027】

磁性キャリアCとしては、粒子径20～200 [ $\mu\text{m}$ ]程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど、従来から公知のものを使用することができる。本プリンタでは、金属又は樹脂からなるコア中にフェライト等の磁性材料を含有し、且つ表層にシリコーン樹脂等による被覆が施された平均粒径55 [ $\mu\text{m}$ ]のものをを用いている。表層の被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等を用いることができる。また、ポリビニル樹脂、ポリビニリデン系樹脂、アクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂等でもよい。また、スチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂やポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂などでもよい。また、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体などでもよい。また、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、シリコーン樹脂などでもよい。なお、必要に応じて導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。かかる導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛などを用いることができる。これらの導電粉としては、平均粒子径[1  $\mu\text{m}$ ]以下のものが好ましい。平均粒子径が[1  $\mu\text{m}$ ]よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になるからである。

#### 【0028】

次に、本プリンタの特徴的な構成について説明する。

磁性キャリアCの表面に付着しているトナー粒子は、上記現像領域において、感光体1との摺擦に伴って多少なりとも衝撃を受ける。しかしながら、本発明者らは鋭意研究により、かかる衝撃よりも、むしろ、図4に示すように、磁気ブラシが磁力の変化に伴って立ったり寝たりする際に生ずる慣性力 $F_i$ によってトナー飛散が生ずることを見出した。先に数5の関係式に示したように、この慣性力 $F_i$ がトナー～磁性キャリア間に働く静電的付着力 $F_e$ と非静電付着力 $F_v$ との和を上回ると、トナー粒子が磁性キャリアC表面から飛散してしまうのである。そして、本発明者らは、先に説明したように、条件を様々に変化させたシミュレーションの結果や、先に数8で示した関係式などに基づいて、先に数3（数1も同じ）で示した関係式を得た。

【0029】

ここで、上記数8で示した関係式については、トナーを真球であると仮定すると、次のように変形することができる。

【数10】

$$\frac{4\pi\epsilon_0}{a\cdot\mu} \frac{dV}{dt} > \frac{1}{4\pi\sigma/3} \left(\frac{q}{r}\right)^2$$

※但し、 $\sigma$ ：トナーの比重 $\times 10^3$

そして、トナー粒子の半径 $r$ の代わりに、トナー粒子の直径（粒径） $d$ を用いると、次のように変形することができる。

【数11】

$$\frac{\pi^2\cdot\sigma\cdot\epsilon_0}{6a\cdot\mu} \frac{dV}{dt} > \frac{q^2}{d^5}$$

※但し、 $d$ ：トナー粒子の直径（粒径）[m]

この関係式に、定数 $a=0.75$ 、円周率 $\pi=3.14$ 、真空中の誘電率 $8.5\times 10^{-12}$  [F/m]を、それぞれ代入すると、次の関係式を得ることができる。

【数12】

$$0.5 > \frac{10^7\cdot\mu\cdot q^2}{\sigma\cdot d^5}$$

よって、上記数3（数1も同じ）で示した関係式については、この数12で示した関係式に簡略化することができる。

【0030】

〔実験例1〕

先に図2に示した基本的な構成を備えるプリンタに用いられる現像装置（株式会社リコー社製のIPSIO color 8.000の現像装置）をプリンタ本体から取り外した。そして、まず、上記第1剤収容部44や第2剤収容部46に磁性キャリアだけを投入して現像装置を駆動させ、上記現像ロール43に十分量の磁性キャリアを担持させた時点で駆動を停止させた。次に、上記現像装置を再び駆動させながら、現像装置内の二成分現像剤のトナー濃度を所定値（通常プリント時の標準値）まで増加させ得る量のトナーを徐々に補給していった。そして、トナーが現像ロール43表面まで十分に行き渡るまでの間に、現像装置本体から飛散したトナーを500個捕集し、それぞれの電荷量と粒径とを測定した。この測定には、ホソカワミクロン社製のE-SPART ANALYZERを使用した。二重ビーム周波数偏移型レーザードップラー速度計と、静電界中での粒子の動きを摂動せしめる弾性波とを用いて帯電量と粒径とを測定する分析装置である。トナーとしては、マイナス帯電性、平均粒径=6.8 [ $\mu$ m]、比重 $\rho 1.2$ （ $\sigma=1.2\times 10^3$ ）、磁性キャリアとの摩擦係数 $\mu=0.25$ という条件を具備するものを用いた。摩擦係数=0.25、 $\sigma=1.2\times 10^3$ という数値を上記数12で示した関係式に代入すると、次のようになる。

【数13】

$$0.2 > \frac{10^3 \cdot q^2}{d^3}$$

本実験例1において、捕集された500個のトナー粒子のうち、この関係式を満たしたものは、上記数3（数1）で示した関係式を具備していることになる。よって、磁性キャリア同士のぶつかり合いの際に生ずる上記慣性力 $F_i$ が磁性キャリアとの付着力を上回ったために飛散した可能性が高い。そこで、捕集されたトナー粒子の個々について、数13で示した関係式を満たしているか否かについて調べてみたところ、90 [%]以上のものが満たしていた。このことにより、上記数3（数1）で示した関係式を具備するトナー粒子をできる限り少なくすることで、トナー飛散を有効に抑え得ることが裏付けられたと言える。

#### 【0031】

##### 〔実験例2〕

上記実験例1で用いた現像装置と同じものを用いた。この現像装置の第1剤収容部44や第2剤収容部46に磁性キャリアだけを投入して現像装置を駆動させ、上記現像ロール43に十分量の磁性キャリアを担持させた時点で駆動を停止させた。次に、上記現像装置を再び駆動させながら、現像装置内の二成分現像剤のトナー濃度を所定値（通常プリント時の標準値）まで増加させ得る量のトナーを徐々に補給していった。そして、トナーが現像ロール43表面まで十分に行き渡った時点で現像装置の駆動を停止させ、このときまでに現像装置内から飛散したトナーを捕集してその総重量を求めた。更に、現像ロール43上からトナー粒子を無作為に3000個サンプリングして、それぞれの電荷量と粒径とを測定した。かかる実験を、標準的な焼成時間にて製造した磁性キャリア（以下、標準キャリアという）と、標準的な焼成時間の0.7倍にて製造した磁性キャリア（以下、短時間焼成キャリアという）との2種類について実施した。なお、磁性キャリアの製造工程において、焼成時間が異なるとトナーに対する帯電能力が異なってくることがわかっている。また、トナーについては、上記実験例1と同じものを用いた。また、何れの磁性キャリアも、このトナーとの摩擦係数は0.25であった。

#### 【0032】

図5は、上記現像ロール（図2の43）上からサンプリングされた3000個のトナー粒子における $q/d$ （電荷量/粒径）の分布を示すグラフである。分布のピーク値の低い方のグラフは、上記標準キャリアを使用したときの測定値がプロットされたものである。また、ピーク値の高い方のグラフは、上記短時間焼成キャリアを使用したときの測定値がプロットされたものである。上記標準キャリアの方が、トナーに対してより良好な帯電能力を発揮していることがわかる。

#### 【0033】

上記標準キャリアを用いた場合に、上記現像ロール上からサンプリングされた3000個のトナー粒子のうち、上記数13で示した関係式を具備したものは全体の6.7 [%]であった。また、現像装置から飛散したトナーの総重量と、現像装置の駆動時間とに基づいて求められた単位時間あたりのトナー飛散量は10.5 [mg/min]であった。一方、上記短時間焼成キャリアを用いた場合に、上記現像ロール上からサンプリングされた3000個のトナー粒子のうち、上記数13で示した関係式を満たしたものは全体の13.0 [%]であった。また、現像装置から飛散したトナーの総重量と、現像装置の駆動時間とに基づいて求められた単位時間あたりのトナー飛散量は35.0 [mg/min]であった。これらの結果から、上記現像ロール上に保持されたトナーにおいて上記数3（数1）の関係式を満たすトナー粒子の個数比率と、単位時間あたりのトナー飛散量とには、図6のグラフに示した関係が成立すると思われる。

#### 【0034】

一方、本発明者らは、現在最も普及している300 [mm]の現像幅（現像ロール軸方向）の現像装置において、20 [mg/min]を超えるトナー飛散が生ずると、カブリ画像の度合いが許容範囲を超えることを経験的に見出している。上記実験例1や本実験例2で使用した現像装置も、現像幅が300 [mm]で

ある。

#### 【0035】

図6に示したグラフから、トナー飛散量を許容範囲上限の20 [mg/min] 以下に抑えるためには、上記数3 (数1) で示される関係式を満たすトナー粒子の個数比率を10 [%] 以下にする必要があると言える。よって、上記現像ロール上において上記数3 (数1) の関係式を満たすトナー粒子の個数比率を10 [%] 以下に留めるように、トナーの帯電に関するパラメーターを設定すれば、カブリ画像を有効に抑えることができる。

#### 【0036】

そこで、本プリンタにおいては、まず、このパラメーターの一要素であるトナー及び磁性キャリアを設定すべく、使用に適したトナー及び磁性キャリアをユーザーに対して指定している。この指定の方法については、既に述べた通りである。次に、他のパラメーターとして、第1搬送スクリュウ45による剤攪拌能力、第2搬送スクリュウ47による剤攪拌能力、マグネットローラ42の磁力分布、ドクターギャップなどを設定して、現像装置4全体としての剤攪拌能力を調整した。そして、これらパラメーターの設定により、上記数3 (数1) の関係式を満たすトナー粒子の個数比率を10 [%] 以下に留めるようにしている。

#### 【0037】

次に、本発明を適用したプリンタの第2実施形態について説明する。なお、本プリンタの基本的な構成は第1実施形態のものと同様であるので、説明を省略する。

本プリンタは、正規極性とは逆極性に帯電し、且つ先に数4 (数4も同じ) で示した関係式を具備するトナー粒子の現像ロール(43)上における個数比率を5 [%] 以下に留めるように、トナーの帯電に関するパラメーターを設定している。パラメーターの設定方法については、第1実施形態のプリンタと同様である。なお、以下、正規極性とは逆極性(本例では正極性)に帯電し、且つ数4 (数2) で示した関係式を具備するトナー粒子を、便宜的に逆帯電トナー粒子という。

#### 【0038】

##### [実験例3]

上記実験例1や実験例2で用いた現像装置と同じものを用いた。そして、A、B、Cという3種類のトナーについて、実験例2と同様にして、トナー飛散量、電荷量Q、粒径Dを求めた。これら3種類のトナーにおける $Q/D$  [fc/10  $\mu\text{m}$ ] と度数との関係を図7に示す。トナーA、B、Cにおける逆帯電トナー粒子 ( $| -Q | / D > 1$ ) の個数比率(WST率)は、それぞれ2.30 [%]、5.10 [%]、11.40 [%] であった。

#### 【0039】

上記トナーA、B、Cを用いた場合のトナー飛散量と、逆帯電性トナー粒子の個数比率との関係を図8に示す。トナー飛散量と、逆帯電トナー粒子の個数比率に、厳密な比例関係が成立することがわかる。同図から、トナー飛散量を上限の20 [mg/min] 以下に抑えるためには、上記現像ロール(43)上における逆帯電トナー粒子の個数比率を5 [%] 以下に留めなければならないことがわかる。よって、逆帯電トナー粒子の個数比率を5 [%] 以下にするように、上述のようにしてパラメーターを設定したことで、トナー飛散によるカブリ画像を従来よりも抑えることができる。

#### 【0040】

トナーについては、粒径3~7 [ $\mu\text{m}$ ] のトナー粒子を70 [%] 以上の個数比率で含むものを指定することが望ましい。粒径3  $\mu\text{m}$  を下回るトナー粒子の個数比率が多くなると、微粉トナーとして振る舞い、帯電量が極めて高くなって現像能力が低下してしまうからである。また粒径7  $\mu\text{m}$  を上回るトナーの個数比率が多くなると、次に説明する理由により、トナー飛散量が急激に増加してしまうからである。即ち、図9は、平均粒径5.5 [ $\mu\text{m}$ ] のトナーを用いたときに現像装置から飛散したトナーの粒径dを静電的付着力 $F_s$ の小さいものから順にソートして並べたグラフである。非静電的付着力 $F_n$ の比較的小さくなるトナーの粒径が7 [ $\mu\text{m}$ ] 付近に集中していることがわかる。このことから、粒径が7 [

$\mu\text{m}$ ]を上回るトナー粒子が飛散し易くなると言える。

#### 【0041】

また、トナーについては、その平均粒径の分散度 $\beta$ （重量平均粒径／個数平均粒径）が1.3以下であるものを指定することが望ましい。分散度 $\beta$ が大きくなるに従って粒径分布がブロードになるため、特に帯電量が低くなる大粒径のトナー粒子の割合が増加してトナー飛散を起こし易くなるからである。具体的には、本発明者らは、後述のようにして求めた分散度 $\beta$ と、トナー飛散量との関係を調査してみた。この結果を図10に示す。分散度 $\beta$ を1.3以下にすると、トナー飛散量を上限の20[mg/min]以下にし易くなることがわかる。

#### 【0042】

上記分散度 $\beta$ については、次のようにして求めることができる。即ち、まず、コールターマルチサイザー3（コールター社製）と、これ用の解析ソフト（コールター社製）がインストールされたパーソナルコンピュータ（IBM社製）とを用いて、トナーの平均粒径及び粒度分布を測定する。このとき、Kd値については10[ $\mu\text{m}$ ]の標準粒子を用いて設定し、アパーチャカレントについてはオートマティックの設定で行なった。また、電解液としては1級塩化ナトリウムを用いた1[%]NaCl水溶液を用いた。これの代わりに、ISOTON-11（コールターサイエンティフィックジャパン社製）を使用することができる。上述のNaCl水溶液100～150[mL]中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を0.1～5[mL]加え、更に測定試料を2～20[mg]加える。このようにして試料を懸濁した電解液に対し超音波分散器で約1～3分間分散処理を施した。そして、100[ $\mu\text{m}$ ]アパーチャチューブを用いて、2[ $\mu\text{m}$ ]以上のトナーを5万个サンプリングして個数平均粒径及び重量平均粒径を求めた。なお、個数平均粒径は各チャンネルにおける平均粒径に個数をかけて算術的に平均化したものである。これに対して重量平均は全粒子の体積を全面積で除したものであり、 $dw = \sum nd^4 / \sum nd^3$ となる。粒径分布がブロードになるに従ってdwの値が大きくなるので、個数平均との比率によって分散度 $\beta$ を表すことができる。

#### 【0043】

また、トナーとしては、2種類以上の添加剤を含有し、少なくともそのうち1種類の帯電極性がトナーと同極性のものを指定することが望ましい。添加剤の帯電極性がトナーと同極性であることで、トナー飛散をより抑えることができるからである。負帯電性の添加剤としては、シリカが挙げられる。

#### 【0044】

図12は、添加剤量の比較的少ないトナー（シリカ0.4部+チタン0.5部）、及び、添加剤量の比較的多いトナー（シリカ1部+チタン0.5部）の帯電分布を、それぞれ補給直後（初期）と、経時後（後期）とで示すグラフである。前者のトナーは、経時的に逆帯電トナー粒子の割合が増加してトナー飛散を起こし易くなることがわかる。これに対し、後者のトナーは、経時的に帯電量を少しずつ低下させるものの、十分な帯電量を維持している。前者のトナーの飛散量が23[mg/min]であったのに対し、後者のトナーの飛散量は15[mg/min]に留まった。

#### 【0045】

また、トナーとしては、平均円形度が0.96以上であるものを指定することが望ましい。平均円形度が0.96を下回ると、帯電の立ち上がりが急激に悪くなる傾向にあるからである。

#### 【実験例4】

懸濁重合法によってトナーDを次のようにして製造した。即ち、スチレンモノマー40重量部に対し、カーボンブラックMA100（三菱化成社製）20重量部と、重合開始剤である2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5重量部Tとを加えた。これを、スリーワンモータ駆動攪拌翼、冷却器、ガス導入管、温度計などを取り付けた500mL四つ口セパラブルフラスコに入れ、窒素気流下、室温で30分間攪拌し、フラスコ内を窒素で置換した。その後、70[ $^{\circ}\text{C}$ ]の湯浴中にて60[rpm]の速度で6時間攪拌し、グラフトカーボンブラックを得た。次いで、このグラフトカーボンブラック30.0重量部と、次に列記する物

質とを混合してボールミルで10時間分散した。即ち、スチレンモノマー50.0重量部、n-ブチルメタクリレート14.5重量部、1,3-ブタンジオールジメタアクリレート0.5重量部、t-ブチルアクリルアミドスルホン酸3.0重量部、低分子量ポリエチレン（三井石油化学社製、三井ハイワックス210P）2.0重量部である。この分散液に2,2'-アゾビスイソブチロニトリルおよび亜硝酸ナトリウムをそれぞれ1重量部ずつ溶解させた。そして、ポリビニルアルコールの2%水溶液250重量部に加え、TKホモミキサー（特殊機化社製）にて6000[rpm]の速度で10分間攪拌して懸濁液を得た。この懸濁液をスリーワンモータ駆動攪拌翼、冷却器、ガス導入管、温度計などを取り付けた500mlの四つ口セパラブルフラスコに入れ、窒素気流下、室温で30分間攪拌し、フラスコ内の酸素を窒素で置換した。その後、70[°C]の湯浴中にて90[rpm]の速度で8時間攪拌して重合を完了させ懸濁重合粒子を作成した。この粒子100重量部を水/メタノール=1/1（重量比）の混合液に固形分30[%]になるよう再分散し、荷電制御剤としてジターシャリーブチルサリチル酸亜鉛塩を3重量部添加し、攪拌後濾過乾燥し、着色粒子を得た。得られた着色粒子95重量部に対して、3重量部のシリカ、2重量部の酸化チタン粒子をヘンシェルミキサーで2分間混合し、篩にかけてトナーDを得た。このトナーDの平均円形度は0.98であった。また、重量平均粒径は5.81[μm]であった。

#### 【0046】

粉碎法によってトナーFを次のように製造した。即ち、次に列記する原材料をヘンシェルミキサーで充分混合した後、小型二本ロールミルにて150[°C]の環境下で2時間混練した。

- ・結着樹脂（スチレン-アクリル酸メチル共重合体）100.0重量部
- ・着色剤（カーボンブラック#44、三菱カーボン社製）10.0重量部
- ・荷電制御剤（ジターシャリーブチルサリチル酸亜鉛塩：（オリエント化学製ボントロンE-84）2.0重量部
- ・カルナバワックス 5.0重量部

得られた混練物を2[mm]のスクリーンが装着されたパルベライザーで粗粉砕してからラボジェットで粉碎した後、100MZRで分級して着色粒子を得た。そして、得られた着色粒子95重量部に対して、3重量部のシリカと、2重量部の酸化チタン粒子とをヘンシェルミキサーで2分間混合した後、篩にかけてトナーFを得た。このトナーFの平均円形度は0.93であった。また、重量平均粒径は5.73[μm]であった。

#### 【0047】

粉碎加熱処理法によってトナーEを次のように製造した。即ち、上記トナーFと同様の製造法によって得られた着色粒子を日本ニューマチック製サーフュージョンシステムにて2回処理した。処理条件は、熱処理温度250[°C]、熱風風量1000[l/min]、供給風量100[l/min]である。処理後の着色粒子95重量部に対して、3重量部のシリカ、2重量部の酸化チタン粒子をヘンシェルミキサーで2分間混合した後、篩にかけてトナーEを得た。このトナーEの平均円形度は0.97であった。また、重量平均粒径は5.56μmであった。

#### 【0048】

製造したD、E、Fの3種類のトナーを用いて、3種類の二成分現像剤を作成した。具体的には、重量平均粒径50[μm]のシリコンコートキャリア（マグネタイト芯材）95重量部に対して、5重量部のトナー（D、E又はF）をロッキングミキサーで混合して、二成分現像剤を得た。これら3種類の二成分現像剤について、上述の現像装置を用いてトナー帯電の立ち上がりを調べてみた。すると、図11のグラフに示すように、トナーFは帯電の立ち上がりが他のトナーよりも遅かった。現像装置からの飛散量は32[mg/min]にも及んだ。不定形であるが故に添加剤の分散効率が悪く帯電の均一性が得られなかったためと考えられる。これに対して、トナーDやトナーEは、飛散量がそれぞれ上限以下の15[mg/min]、19[mg/min]に留まった。平均円形度0.97のトナーEにおける飛散量が上限に近い19[mg/min]になったことか

ら、平均円形度については、0.96以上にすることが望ましいと考えられる。

#### 【0049】

トナーの平均円形度については、次のようにして求める。即ち、まず、トナー粒子を含む懸濁液をCCDカメラで光学的に撮影してトナー粒子の投影像を得る。そして、得られた投影像からトナー粒子の面積を算出して実面積とする。次に、この実面積に等しい面積値の真円の周囲長を実面積で除算し、その結果を円形度とする。そして、このようにして求めた円形度の累積値を、サンプリング数で除して平均円形度を求めるのである。

#### 【0050】

なお、通常の粉碎法によって0.96未満の平均円形度のトナーを製造することは極めて困難である。平均円形度0.96～1.00のトナーを製造する方法としては、懸濁重合法、乳化凝集法、分散重合法、界面重合法、溶解懸濁法、転相乳化法等の湿式造粒による製造方法が挙げられる。熔融混練物の粉碎・分級によるトナーにおいても、トナーの加熱処理等により円形度の高いトナーを製造する事が可能だが、エネルギー効率の点で望ましくない。湿式造粒法のうち、平均円形度の高いトナーが安定して得られる点、シャープな粒径分布が得られる点、トナーの帯電制御の点で、懸濁重合法や分散重合法が優れている。また、トナーの低温定着性の点で有利なポリエステル樹脂が使用できる点で溶解懸濁法が優れている。以下、懸濁重合法、分散重合法、溶解懸濁法について詳述する。

#### 【0051】

##### 〔懸濁重合法〕

まず、所定のモノマーに分散安定剤及び着色剤をボールミル等の分散手段によって分散させ、更に必要に応じて架橋剤、荷電制御剤、離型剤などを分散させた後、重合開始剤を加えてモノマー相を得る。そして、このモノマー相と、予め用意しておいた水系分散媒相とを攪拌槽に入れてホモジナイザー等によって攪拌し、得られた懸濁液を窒素置換してから加熱して重合反応を完了させる。この重合反応によって得られた着色樹脂粒子を洗浄、乾燥すると、平均円形度の高いトナーを得ることができる。

#### 【0052】

かかる懸濁重合法に使用される重合性単量体はビニル基を有するモノマーである。例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ブチルスチレン、オクチルスチレンなどのスチレン及びその誘導体などである。なかでも、スチレン単量体が好ましい。他のビニル系単量体としては、プロビレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン系不飽和モノオレフィン類が挙げられる。また、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル類なども挙げられる。また、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類も挙げられる。また、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどの $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類なども挙げられる。また、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸やメタクリル酸誘導体なども挙げられる。また、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類なども挙げられる。また、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類なども挙げられる。また、*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドンなどの*N*-ビニル化合物類や、ビニルナフタレンなども挙げられる。これらの単量体を単独あるいは混合して用いることができる。

#### 【0053】



懸濁重合法では、単量体組成物中に、架橋重合体を生成させるために、架橋剤を存在させて懸濁重合させてもよい。かかる架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2, 2'-ビス(4-メタクリルロキシジエトキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アクリルオキシジエトキシフェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールメタンテトラアクリレート、ジブロムネオペンチルグリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリルなどが挙げられる。架橋剤の使用量が多過ぎると、トナーが熱で熔融し難くなり、熱定着性、熱圧定着性が劣ることになる。また、架橋剤の使用量が少な過ぎると、トナーとして必要な耐ブロッキング性、耐久性などの性質が低下する。そして、熱ロール定着法において、トナーの一部が紙に完全に固着しないでロール表面に付着し、次の紙に転写するいわゆるコールドオフセットが発生してしまう。従って、架橋剤の使用量については、重合性単量体100重量部に対して0.001~15重量部、好ましくは0.1~10重量部が好ましい。

#### 【0054】

懸濁重合法における分散安定剤としては次のものが使用可能である。即ち、ポリビニルアルコール、でん粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸ナトリウム等の水溶性高分子、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム、タルク、粘土、けいそう土、金属酸化物粉末などである。これらを水に対して0.1~10重量%の範囲で混合すればよい。

#### 【0055】

懸濁重合法で用いる重合開始剤については、造粒後の単量体組成物を含む分散液中に添加してもよい。但し、個々の単量体組成物粒子に均一に重合開始剤を付与するという観点からすれば、造粒前の単量体組成物に含有させておくことが望ましい。重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メチキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスブチロニトリルなどのアゾ系またはジアゾ系重合開始剤が挙げられる。また、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、イソプロピルパーオキサイド、2, 4-ジクロリルベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイドなどの過酸化物系重合開始剤も挙げられる。

#### 【0056】

懸濁重合法においては、磁性体を含有せしめた磁性トナーも製造することが可能である。磁性トナーとするには、単量体組成物に磁性粒子を添加すればよい。磁性体としては、例えば、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末、もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの合金や化合物の粉末が挙げられる。磁性粒子としては、粒径が0.05~5[μm]、好ましくは0.1~1[μm]のものが用いられる。小粒径トナーを生成する場合には、粒径0.8[μm]以下の磁性粒子を使用することが望ましい。また、磁性粒子については、単量体組成物100重量部中に10~60重量部を含有させることが望ましい。また、シランカップリング剤、チタンカップリング剤などの表面処理剤、あるいは適当な反応性の樹脂などで処理してもよい。この場合、磁性粒子の表面積や表面の水酸基密度にもよるが、通常、磁性粒子100重量部に対して5重量部以下、好ましくは0.1~3重量部の表面処理剤を反応させるとよい。こうすることで、充分な重合性単量体への分散性を得ることができ、トナー物性に対しても悪影響を及ぼすことがない。

#### 【0057】

[分散重合法]

親水性有機液体にこれに溶解する高分子分散剤を加える。この混合液に対し、前述の前記親水性液体には溶解するが、生成される重合体はその親水性液体に膨潤されるか、あるいは殆ど溶解しないという性質の一種又は二種以上のビニル単量体を加えて重合する。この重合によってトナー粒子を得る。目的とする粒径よりも小さく且つ粒度分布の狭い重合体粒子（種粒子）を予め用意しておき、これを上述の混合液中で成長させてもよい。成長反応に利用する単量体については、種粒子を製造したものと同じものでも、別のものでもよいが、重合体を親水性有機液体に溶解してはならない。種粒子の形成時及び種粒子の成長反応時に用いる単量体の希釈剤としての親水性有機液体としては、メチルアルコール、エチルアルコール、変性エチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、*s*-ブチルアルコール、*t*-アミルアルコール、3-ペンタノール、オクチルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールなどのアルコール類が挙げられる。また、メチルセロソルブ、セロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテルアルコール類なども挙げられる。親水性有機液体については、単独又は二種以上の混合物として用いることができる。なお、上述のアルコール類やエーテルアルコール類と、これら以外の親水性有機液体とを併用することで、有機液体が生成重合体粒子に対して溶解性をもたせない条件下で、有機液体のSP値を種々変化させて重合を行なうことができる。そして、生成される粒子の大きさ、種粒子同士の合一及び新粒子の発生を抑制することができる。併用する親水性有機液体としては、ヘキサン、オクタン、石油エーテル、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラブromエタンなどのハロゲン化炭化水素類が挙げられる。また、エチルエーテル、ジメチルグリコール、シリオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類が挙げられる。また、メチラール、ジエチルアセタールなどのアセタール類が挙げられる。また、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類が挙げられる。また、ギ酸ブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、セロソルブアセテートなどのエステル類が挙げられる。また、ギ酸、酢酸、プロピオン酸などの酸類が挙げられる。また、ニトロプロペン、ニトロベンゼン、ジメチルアミン、モノエタノールアミン、ピリジン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどの硫黄、窒素含有有機化合物類、その他水でもよい。

#### 【0058】

重合開始時、重合途中、重合末期において、それぞれ混合溶媒の種類及び組成を変化させ、生成する重合体粒子の平均粒径、粒径分布、乾燥条件などを調整することもできる。種粒子製造時や成長粒子の製造時に使用される高分子分散剤の適当な例としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -シアノアクリル酸、 $\alpha$ -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有するアクリル系単量体、例えばアクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、アクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシ基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド

類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、並びにメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類、または前記親水性モノマーとスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエンなどのベンゼン核を有するものまたはその誘導体、またはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体との共重合体、さらに、架橋性モノマー、例えばエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、メタクリル酸アリル、ジビニルベンゼンなどとの共重合体も使用可能である。これらの高分子分散剤については、使用する親水性有機液体、目的とする重合体粒子の種、種粒子を用いるか否かなどによって適宜選択することになる。特に、重合体粒子同士の合一を主に立体的に防ぐという観点からすれば、重合体粒子表面への親和性、吸着性が高く、しかも親水性有機液体への親和性、溶解性の高いものを選択することが好ましい。また、立体的に粒子同士の反撥を高めるという観点からすれば、分子鎖がある程度の長さのもの、好ましくは分子量が1万以上のものを選択することが好ましい。しかし、あまり分子量が高いと、液粘度の上昇が著しく、操作性、攪拌性が悪くなり、生成重合体の粒子表面への析出確率のばらつきを与えるため注意を要する。また、先に挙げた高分子分散剤の単量体を一部、目的とする重合体粒子を構成する単量体に共存させておくことも安定化には効果がある。

#### 【0059】

これら高分子分散剤とともにコバルト、鉄、ニッケル、アルミニウム、銅、錫、鉛、マグネシウムなどの金属またはその合金（特に粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のものが好ましい）、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化珪素などの酸化物の無機化合物微粉体、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、燐酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジウム塩、アルキルイソキノリウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えば、アラニン型「例えばドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシン」などのアミノ酸型やベタイン型の両性界面活性剤を併用してもよい。生成重合体粒子の安定性及び粒径分布の改良をさらに高めることができるからである。

#### 【0060】

種粒子製造時の高分子分散剤の使用量については、目的とする重合体粒子形成用の重合性単量体の種類によって異ならせるが、親水性有機液体に対し0.1重量%～10重量%、好ましくは1～5重量%が良好である。高分子分散安定剤の濃度が比較的低い場合には、生成する重合体粒子は比較的大粒径のものが得られ、濃度の高い場合には小粒径のものが得られるが、10重量%を越えて用いても小径化への効果は少ない。

#### 【0061】

上述のビニル単量体については、親水性有機液体に溶解可能なものを用いる。例えば、スチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -エチルエチレン、2,4-ジメチルスチレン、 $p$ - $n$ -ブチルスチレン、 $p$ -tert-ブチルスチレン、 $p$ - $n$ -ヘキシルスチレン、 $p$ - $n$ -オクチルスチレン、 $p$ - $n$ -ノニルスチレン、 $p$ - $n$ -デシルスチレン、 $p$ - $n$ -ドデシルスチレン、 $p$ -メトキシスチレン、 $p$ -フェニルスチレン、 $p$ -クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレンなどのスチレン類、ア

クリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 *n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸 2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 *n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどの  $\alpha$ -メチル脂肪酸モノカルボン酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸、もしくはメタクリル酸誘導体、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル類などからなる単独または相互の混合物及びこれらを 50 重量%以上含有し、これらと共重合し得る単量体との相互の混合物をである。

#### 【0062】

上述の重合体は、耐オフセット性を高めるために、重合性の二重結合を二個以上有するいわゆる架橋剤の存在下に重合させたものであっても良い。好ましく用いられる架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン及びそれらの誘導体である芳香族ジビニル化合物、その他エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、トリエチレングリコールメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルメタクリレート、*tert*-ブチルアミノエチルメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレートなどのジエチレン性カルボン酸エステル、N, N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなど全てのジビニル化合物、及び三個以上のビニル基を持つ化合物が挙げられる。これらは単独または混合物などで用いられる。これら架橋剤によって架橋された種粒子を用いて成長重合反応を引き続いて行った場合には、成長する重合体粒子の内部が架橋されたものとなる。また一方で、成長反応に用いるビニル単量体溶液に上記の架橋剤を含有させた場合には、粒子表面が硬化された重合体が得られる。

#### 【0063】

平均分子量を調節する目的として、連鎖移動定数の大きな化合物を共存させながら重合反応させてもよい。例えば、メルカプト基をもつ低分子化合物や四塩化炭素、四臭化炭素である。

#### 【0064】

上述の単量体の重合開始剤としては、例えば 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ系重合開始剤、ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオクトエートなどの過酸化化合物系重合開始剤、過硫酸カリウムなどの過硫酸化合物系重合開始剤、これにチオ硫酸ナトリウム、アミンなどを併用した系などが用いられる。重合開始剤濃度は、ビニル単量体 100 重量部に対して 0.1~10 重量部が望ましい。種粒子を得るための重合条件は、重合体粒子の目標平均粒径、目標粒径分布に合わせて、親水性有機液体中の高分子分散剤、ビニル単量体の濃度、及び配合比が決定される。一般に、粒子の平均粒径を小さくしようとするならば、高分子分散剤の濃度を高く、また平均粒径を大きくしようとするならば、高分子分散剤の濃度が低く設定される。一方、粒子径分布を非常に鋭くしようとするならば、ビニル単量体濃度を低く、また、比較的広い分布でもよい場合は、ビニル単量体濃度は高く設定される。

#### 【0065】

粒子の製造については、次のようにして行う。即ち、親水性有機液体に、高分子分散安定剤を完全に溶解した後、一種または二種以上のビニル単量体、重合開始剤、その他必要ならば無機微粉末、界面活性剤、染料、顔料などを添加する。そして、パドル型とは異なるタービン型の攪拌翼を用いて、30~300 [rpm] 程度の通常速度(槽内の流れを均一にする速度)で攪拌しながら、重合開始剤の重合速度に対応した温度で加熱して重合反応させる。なお、重合初期の温

度が生成する粒子種に大きな影響を与えるため、単量体を添加した後に温度を重合温度まで上げ、重合開始剤を少量の溶媒に溶解して投入した方が望ましい。重合の際には窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性気体にて反応容器内の空気中の酸素を十分に追い出す必要がある。もし、酸素バージが不十分であると微粒子が発生し易い。重合を高重合率域で行なうには5～40時間の重合時間が必要であるが、所望の粒子径や径分布の状態では重合を停止させたり、重合開始剤を順次添加したり、高圧下で反応を行なうことにより重合速度を速めることができる。重合終了後は、そのまま染着工程に用いてもよいし、沈降分離、遠心分離、デカンテーションなどの操作により不必要な微粒子、残存モノマー、高分子分散安定剤などを除いた後に、重合体スラリーとして回収して染着を行なってもよい。但し、分散安定剤を除去しない方が染着の安定性は高く、不要な凝集が抑制される。

#### 【0066】

分散重合法における染着については、次のようにして行う。即ち、有機溶媒中にこれに溶解しない樹脂粒子を分散する。この分散に前後して、上記有機溶媒中に染料を溶解させる。そして、この染料を樹脂粒子中に浸透させ着色せしめた後、上記有機溶媒を除去して染着トナーを得る。かかる染着において、染料の有機溶媒に対する液解度(D1)と、樹脂粒子の樹脂に対する染料の溶解度(D2)との関係が、 $(D1)/(D2) \leq 0.5$ となる染料を選択使用する。これにより、樹脂粒子の深部まで染料が浸透(拡散)したトナーを効率よく製造することができる。なお、上記溶解度は、25[℃]の温度で測定されたときの値である。また、染料の樹脂中への溶解度とは、染料の溶媒中への溶解度と全く同じ定義であり、樹脂中に染料が相溶状態で含有させることができる最大量を意味する。この溶解状態あるいは染料の析出状態の観察は顕微鏡を用いることで、染着をより容易に行うことができる。樹脂に対する染料の溶解性を知るには、直接観察による方法の代わりに、間接的な観察方法によってもよい。例えば、樹脂と溶解度係数が近似する液体、即ち樹脂をよく溶解する溶媒を用い、この溶媒に対する染料の溶解度を樹脂に対する溶解度として定めてもよい。

#### 【0067】

着色に使用する染料としては、有機溶媒への染料の溶解度(D1)と、樹脂粒子を構成する樹脂への染料との比 $(D1)/(D2)$ が0.5以下であるものを用いる必要がある。更に好ましくは、 $(D1)/(D2)$ が0.2以下のものがよい。染料の種類については、かかる比を満たせば特に制限はないが、カチオン染料、アニオン染料などの水溶性染料は環境変動が大きく、トナーの電気抵抗が低くなって転写率が低下させるおそれがある。よって、バット染料、分散染料、油溶性染料などの方が好ましく、特に油溶性染料がよい。所望の色調に応じて数種の染料を併用してもよい。染着される染料と樹脂粒子との比率(重量)については、着色度に応じて任意に選択すればよいが、通常は樹脂粒子1重量部に対して、染料1～50重量部の割合で用いるのが好ましい。例えば、染着溶媒にSP値の高いメタノール、エタノールなどのアルコール類を使用し、樹脂粒子としてSP値が9程度のスチレン-アクリル系樹脂を使用した場合、使用し得る染料としては、例えば、以下のような染料が挙げられる。即ち、保土谷化学工業社製の愛染SOT染料Yellow-1, 3, 4, Orange-1, 2, 3, Scarlet-1, Red-1, 2, 3, Brown-2, Blue-1, 2, Violet-1, Green-1, 2, 3, Black-1, 4, 6, 8などである。また、BASF社製のsudan染料、Yellow-140, 150, Orange-220, Red-290, 380, 460, Blue-670などでもよい。また、三菱化成社製のダイアレジン、Yellow-3G, F, H2G, HG, HC, HL, Orange-HS, G, Red-GG, S, HS, A, K, H5B, Violet-D, Blue-J, G, N, K, P, H3G, 4G, Green-C, Brown-Aなどでもよい。また、オリエント化学社製のオイルカラー、Yellow-3G, GG-S, #105, Orange-P, S, PR, #201, Scarlet-#308, Red-5B, Brown-GR, #416, Green-BG, #502, Blue-BOS, HN, Black-HBB, #803, EE, EXなどでもよい。また、住友化学工業社製のスミブラスト、ブルーGP, OR, レッドFB, 3B, イエローFL7G, G

C、日本化薬社製のカヤロン、ポリエステルブラックEX-SH3、カヤセットRed-BのブルーA-2Rなどでもよい。もちろん染料については樹脂粒子と染着時に使用する溶媒の組み合わせで適宜選択するため、これらに限られるものではない。

#### 【0068】

染料を樹脂粒子に染着させるために用いる染着用有機溶媒としては、使用される樹脂粒子を溶解しないもの、あるいは若干の膨潤をきたすものを用いる必要がある。具体的には溶解性パラメーター（SP値）の差が1.0以上、好ましくは2.0以上のものである。例えば、スチレン-アクリル系樹脂粒子に対しては、SP値が高いメタノール、エタノール、n-プロパノールなどのアルコール系、あるいはSP値が低いn-ヘキサン、n-ヘプタンなどがかかる条件を具備する。SP値の差があまりに大きすぎると、樹脂粒子に対する濡れが悪くなり、樹脂粒子の良好な分散が得られないため、最適なSP値の差は2~5が好ましい。

#### 【0069】

染料を溶解した有機溶媒中に樹脂粒子を分散させた後においては、液温度を樹脂粒子のガラス転移温度以下に保ちながら攪拌することが好ましい。これにより、樹脂粒子の凝集を防ぎながら染着することが可能となるからである。攪拌については、市販されている攪拌機、例えばホモキサー、マグネチックスタラーなどを用いて行えばよい。また、分散重合などで重合終了時得られるスラリー、つまり有機溶媒中に重合樹脂粒子が分散している状態の分散液に、染料を直接添加して加熱攪拌してもよい。加熱温度がガラス転移温度を超過すると、樹脂粒子同士が融着してしまうので注意を要する。

#### 【0070】

染着後のスラリーを乾燥する方法に特に限定はなく、スラリーを濾過した後に減圧乾燥あるいは濾別しないで直接減圧乾燥すればよい。濾別した後に風乾または減圧乾燥して得られた着色粒子は、凝集が殆どなく、投入した樹脂粒子の粒度分布を殆ど損なわない。

#### 【0071】

##### 〔溶解懸濁法〕

樹脂を溶媒に溶解して油相を作成し、水系媒体から成る水相中で乳化した後に、乳化分散体中の溶媒を除去して樹脂粒子を得る方法である。水系媒体として、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど）が挙げられる。また、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブなど）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などでもよい。

#### 【0072】

樹脂としては、ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレンが挙げられる。また、スチレンとの重合体でもよい。例えば、スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体である。また、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどもよい。これらを単独あるいは混合して使用することができる。

### 【0073】

油相作成に使用可能な溶剤としては、除去が容易であるという観点から、100 [°C] 未満の沸点で揮発性のものが好ましい。かかる溶剤としては、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上の組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。トナー組成物100部に対する溶剤の使用量については、通常10~900部である。油相の作成については、他のトナー組成物である着色剤（又は着色剤マスターバッチ）、離型剤、荷電制御剤を、水系媒体中で分散体を形成させる際に同時に添加して、混合してもよいが、あらかじめ油相中に混合する方がより好ましい。

### 【0074】

着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料については、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。例えば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

### 【0075】

油相と水相とを分散させるには、通常の攪拌による混合機を用いればよい。高速回転体とステータを有すホモジナイザー、高圧ホモジナイザーの他ボールミル、ビーズミル、サンドミルといったメディアを用いた混合機が好適である。分散の方法としては特に限定されるものではない。低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の方式を適用することができる。分散体の粒径を2~20 [ $\mu\text{m}$ ] にするには、高速せん断式が好ましい。回転羽根を有する乳化機や攪拌機でもよい。例えば、ウルトラタックス（IKA社製）、ポリトロン（キネマティカ社製）、TKオートホモミキサー（特殊機化工業（株）製）、エバラマイルダー（荏原製作所（株）製）、TKパイプラインホモミキサー、TKホモミックラインフロー（特殊機化工業（株）製）、コロイドミル（神鋼パンテック社製）、スラッシャー、トリゴナル湿式微粉碎機（三井三池化工機（株）製）、キャビトロン（ユーロテック社製）、ファインフローミル（太平洋機工（株）製）等の連続式乳化機、クレアミックス（エムテック社製）、フィルクス（特殊機化工業（株）製）等のバッチまたは連続両用乳化機等が挙げられる。高速せん断式分散機を使用した場合の回転数は特に限定はないが、1000~30000 rpm、好ましくは5000~20000 rpmがよい。分散時間も特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常0.1~5分がよい。分散時の温度としては、通常、0~150°C（加圧下）、好ましくは10~98°Cである。高温の条件の法が分散体の粘度が適度に低くなり、分散が容易な点で好ましい。

### 【0076】

次に、トナーに添加する分散剤について説明する。

#### 〔固体微粒子分散剤〕

固体微粒子分散剤は水系媒体中で水に難溶の固体状で存在するものであり、平均粒径が0.01から1 [ $\mu\text{m}$ ] の微粒子のものが好ましい。

### 【0077】

かかる微粒子として、無機のものでは、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などが挙げられる。リン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、コロイド状酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなどでもよい。特に水中でリン酸ナトリウムと塩化カルシウムを塩基性下反応させて合成したヒドロキシアパタイトが好ましい。

#### 【0078】

また、有機の微粒子としては、低分子有機化合物の微結晶が挙げられる。またや高分子系微粒子（ソープフリー乳化重合や懸濁重合や分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体など）でもよい。また、シリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子などでもよい。なお、固体微粒子分散剤として、リン酸カルシウム塩などの酸、カルボキシル基を有す（メタ）アクリル酸と共重合された高分子微粒子などのアルカリに溶解可能な物を用いた場合は、最後に固体微粒子分散剤を除去することが望ましい。例えば、塩酸や水酸化ナトリウム等の酸塩基によって固体微粒子分散剤を溶解した後、水洗するなどの方法によって、形状が調整されたトナー粒子から固体微粒子分散剤を除去するのである。その他酵素による分解などの操作によっても除去することができる。

#### 【0079】

〔乳化時やその後に加える分散剤〕

アルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシンやN-アルキル-N, N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。またフルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。

#### 【0080】

フルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2～10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホンニルグルタミン酸ジナトリウム、3-〔オメガフルオロアルキル（C6～C11）オキシ〕-1-アルキル（C3～C4）スルホン酸ナトリウム、3-〔オメガフルオロアルカノイル（C6～C8）-N-エチルアミノ〕-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル（C11～C20）カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸（C7～C13）及びその金属塩、パーフルオロアルキル（C4～C12）スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-（2ヒドロキシエチル）パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル（C6～C10）スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル（C6～C10）-N-エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル（C6～C16）エチルリン酸エステルなどが挙げられる。商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113（旭硝子社製）、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129（住友3M社製）、ユニダインDS-101、DS-102、（ダイキン工業社製）、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833（大日本インキ社製）、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、（トーケムプロダクツ社製）、フタージェントF-100、F150（ネオス社製）などである。

#### 【0081】

カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは二級アミン酸、パーフルオロアルキル（C6～C10）スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロンS-121（旭硝子社製）、フロラードFC-135（住友3M社製）、ユニダインDS-202（ダイキン工業社製）、メガファックF-150、F-824（大日本インキ社製）、エクトップEF-132（トーケムプロダクツ社製）、フタージェントF-300（ネオス社製）などが挙げられ



る。

#### 【0082】

高分子系保護コロイドにより分散液滴の安定化を調節しても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -シアノアクリル酸、 $\alpha$ -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、アクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルビリジン、ビニルピリドン、ビニルイミダゾール、エチレンジアミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

#### 【0083】

分散剤を使用した場合には、その分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

#### 【0084】

なお、解懸濁法では、通常乳化した油滴の表面に固体微粒子が付着し液滴を球状で安定化するが、揮発成分が除去されていく過程で、液滴の体積は減少していくが固体微粒子はそのまま付着して残り、液滴の表面積の減少は遅く、体積の減少に追いつかずに球体を維持できずに不定形化することがある。溶解懸濁法において、円形度の高い球形のトナーを得るには、トナー揮発成分を除去する際に固体微粒子の界面での吸着力を弱め、液滴からの脱離を促進し、球体を維持しながら粒子化する必要がある。例えば界面活性剤や高分子保護コロイドを添加し、交換吸着させたり、水系媒体中のpHを調節することによって液滴表面と固体微粒子の荷電を変化させたりすることによって固体微粒子の界面での吸着力を弱める事ができる。

#### 【0085】

##### [荷電制御剤]

必要に応じて帯電制御剤を含有せしめてもよい。帯電制御剤としては公知のものを使用することができる。ニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコ

キシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩などである。具体的には、ニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子化合物があげられる。水系媒体中でトナー粒子を製造する場合、イオン強度の制御と廃水汚染観点から、水に溶解しにくい荷電制御剤が好ましい。

#### 【0086】

荷電制御剤の使用量については、バインダー樹脂の種類や、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法などに応じて決定することが望ましい。一例としては、バインダー樹脂100重量部に対して、0.1～10重量部の使用量である。好ましくは、0.2～5重量部がよい。10重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。これらの帯電制御剤、離型剤はマスターバッチ、樹脂とともに熔融混練する事もできるし、もちろん有機溶剤に溶解、分散する際に加えても良い。

#### 【0087】

##### 〔着色剤〕

着色剤としては公知の染料及び顔料を使用することができる。カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンストラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーカーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リゾールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド（F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH）、ファストスカーレットVD、バルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リゾールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ボグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラズロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサンバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジnkグリーン、酸化クロム、ビリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン

、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物などである。使用量は一般にバインダー樹脂100重量部に対し0.1～50重量部である。

#### 【0088】

着色剤は樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先にあげた変性、未変性ポリエステル樹脂の他に、次のものを挙げることができる。即ち、ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラル、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどである。これらを単独あるいは混合して使用することができる。

#### 【0089】

上記マスターバッチについては、マスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力にて混合、混練して得ることができる。この際、着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いてもよい。また、いわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法を用いることもできる。かかる方法では、着色剤のウェットケーキをそのまま用いることができるため、乾燥する必要がないというメリットがある。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

#### 【0090】

##### 〔離型剤〕

離型剤として用いることができるワックスとしては、固形のパラフィンワックス、マイクロワックス、ライスワックス、脂肪酸アミド系ワックス、脂肪酸系ワックス、脂肪族モノケトン類、脂肪酸金属塩系ワックス、脂肪酸エステル系ワックス、部分ケン化脂肪酸エステル系ワックス、シリコーンワニス、高級アルコール、カルナウバワックスなどを挙げることができる。また低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンなども用いることができる。上述の各ワックスは、その融点が40～120℃のものであり、特に50～110℃のものであることが好ましい。ワックスの融点が過大のときには低温での定着性が不足する場合があります。一方融点が過小のときには耐オフセット性、耐久性が低下する場合があります。なお、ワックスの融点は、示差走査熱量測定法(DSC)によって求めることができる。即ち、数mgの試料を一定の昇温速度、例えば(10℃/min)で加熱したときの融解ピーク値を融点とする。

#### 【0091】

##### 〔外添剤〕

トナーの流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、製造されたトナーに対し、更に疎水性シリカ微粉末等の無機微粒子を添加混合してもよい。外添剤の混合は一般の粉体の混合機が用いられるがジャケット等装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。外添剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中または漸次外添剤を加えていけばよい。もちろん混合機の回転数、転動速度、時間

、温度などを変化させてもよい。はじめに強い負荷を、次に比較的弱い負荷を与えても良いし、その逆でも良い。

#### 【0092】

外添剤を添加混合するための混合手段としては、V型混合機、ロッキングミキサー、レーディグミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。

#### 【0093】

トナーの流動性や現像性、転写性、クリーニング性、帯電性を補助するための外添剤として、無機微粒子を用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、 $0.01 \sim 2 [\mu m]$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20 \sim 500 [m^2/g]$ であることが好ましい。無機微粒子の使用割合は、トナーの $0.1 \sim 15$ 重量%であることが好ましく、特に $0.5 \sim 10$ 重量%であることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレイ、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などが挙げられる。

#### 【0094】

樹脂微粒子を外添剤として用いても良い。たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。このような樹脂微粒子と併用することによってトナーの帯電性が強化でき、逆帯電のトナー粒子を減少させ、地肌汚れを低減することができる。添加量はトナーに対し $0.01$ から $5$ 重量%、好ましくは $0.1$ から $2$ 重量%を用いることができる。

#### 【0095】

次に、粉碎法によって得られたトナーに球形化処理を施してその平均円形度を高める方法について説明する。

##### 〔機械的処理〕

例えば、特開平 $09-085741$ 号公報に記載のターボミル（ターボ工業製）を用いた方法や、クリプトロン（川崎重工製）、Q型ミキサー（三井鉱山製）、ハイブリダイザー（奈良機械製）、メカノフィュージョン装置（ホソカワミクロン製等）で連続処理する。これにより、粉碎トナーの形状を球形化せしめてその平均円形度を $0.96$ 以上にすることが可能になる。

#### 【0096】

##### 〔加熱処理（乾式）〕

例えば、サーフュージョンシステム（日本ニューマチック工業）を用いて、 $100 \sim 300^\circ C$ の熱風でトナー粒子表面を半熔融させる。これにより、粉碎トナーの形状を球形化せしめてその平均円形度を $0.96$ 以上にすることが可能になる。

#### 【0097】

##### 〔加熱処理（湿式）〕

粉碎法によって得られたトナーをトナーが可塑性を持つような温度（ $200^\circ C$ 程度）の高温液体中に浸漬する。これにより、粉碎トナーの形状を球形化せしめてその平均円形度を $0.96$ 以上にすることが可能になる。

#### 【0098】

以上、第1実施形態や第2実施形態に係るプリンタにおいて、使用に適したトナーとして、 $3 \sim 7 [\mu m]$ の粒径のトナー粒子を個数比率で $70 [\%]$ 以上含むものを指定すれば、過剰帯電による現像能力の低下を抑えつつ、トナー飛散によるカブリ画像を更に確実に抑えることができる。

また、使用に適したトナーとして、重量平均径を個数平均径で除した値が、 $1.3$ 以下であるものを指定すれば、トナー飛散によるカブリ画像を更に確実に抑えることができる。

また、使用に適したトナーとして、平均円形度が $0.96$ 以上であるものを指

定しても、トナー飛散によるカブリ画像を更に確実に抑えることができる。

【0099】

【発明の効果】

請求項1乃至6の発明によれば、トナー飛散に起因するカブリ画像を従来よりも抑えることができるという優れた効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】

第1実施形態に係るプリンタの概略構成図。

【図2】

同プリンタの感光体の周囲を拡大して示す拡大構成図。

【図3】

同プリンタにおける感光体と現像ロールとを拡大して示す拡大構成図。

【図4】

トナーに生ずる慣性力 $F_i$ を説明する模式図。

【図5】

同現像ロール上からサンプリングされた3000個のトナー粒子における $q/d$ （電荷量/粒径）の分布を示すグラフ。

【図6】

同現像ロール上に保持されたトナーにおいて「帯電不足トナー粒子」の個数比率と、単位時間あたりのトナー飛散量との関係を示すグラフ。

【図7】

A、B、Cの3種類のトナーにおける $q/d$ と度数との関係を示すグラフ。

【図8】

同3種類のトナーをそれぞれ用いた場合のトナー飛散量と、逆帯電性トナー粒子の個数比率との関係を示すグラフ。

【図9】

平均粒径 $5.5[\mu m]$ のトナーを用いたときに現像装置から飛散したトナーの粒径 $d$ を静電的付着力 $F_e$ の小さいものから順にソートして並べたグラフ。

【図10】

トナーの分散度 $\beta$ （重量平均粒径/個数平均粒径）と、飛散量との関係を示すグラフ。

【図11】

D、E、Fの3種類のトナーにおける立ち上がり時の帯電量分布を示すグラフ。

【図12】

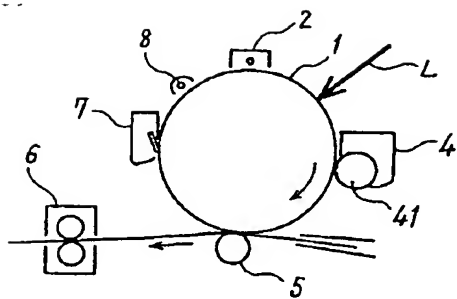
添加剤量の比較的小さいトナー及び比較的多いトナーの帯電分布を、それぞれ補給直後（初期）と、経時後（後期）とで示すグラフ。

【符号の説明】

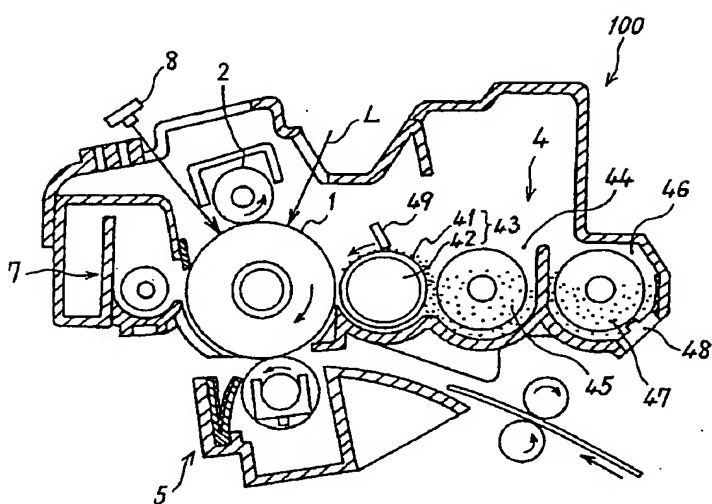
- C 磁性キャリア
- 1 感光体（潜像担持体）
- 4 現像装置
- 43 現像ロール（現像剤担持体）
- 44 第1剤収容部
- 45 第1搬送スクリュウ（攪拌手段）
- 46 第2剤収容部
- 47 第2搬送スクリュウ（攪拌手段）

【書類名】 図面

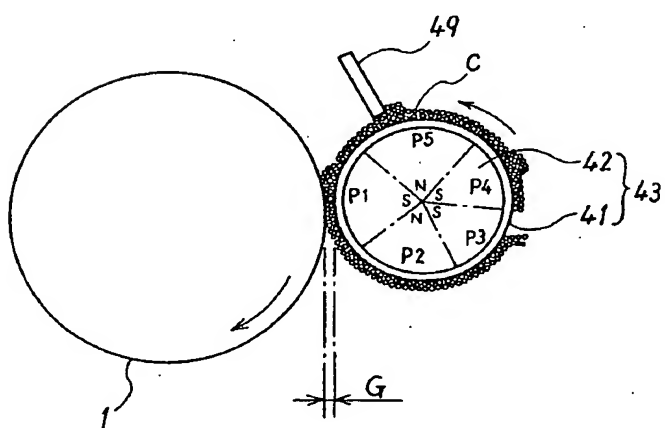
【図1】



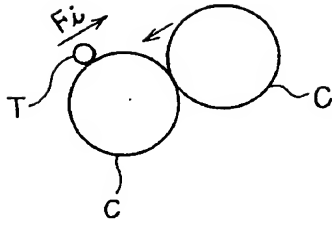
【図 2】



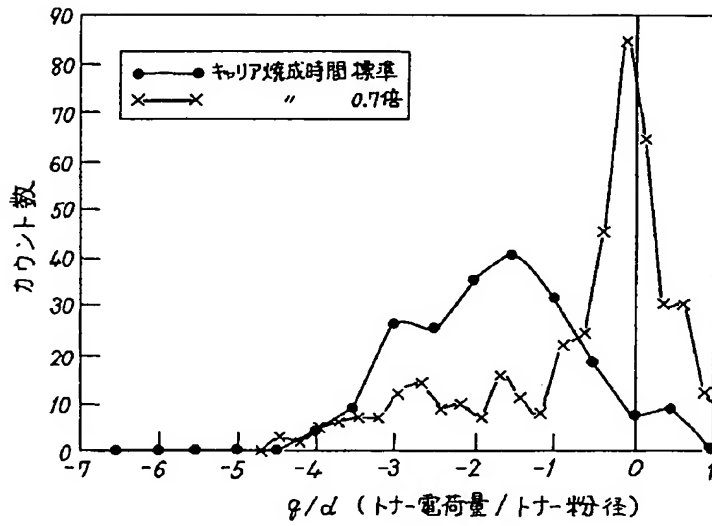
【図 3】



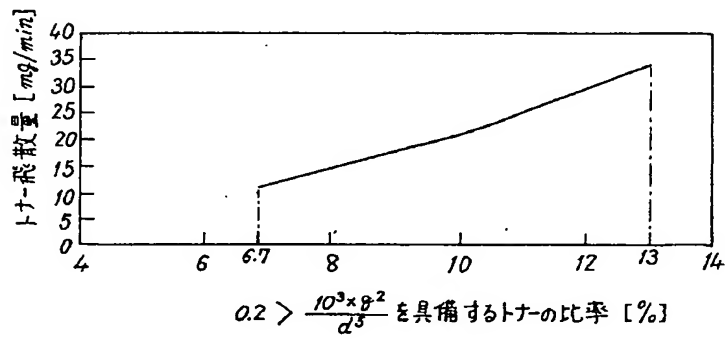
【図 4】



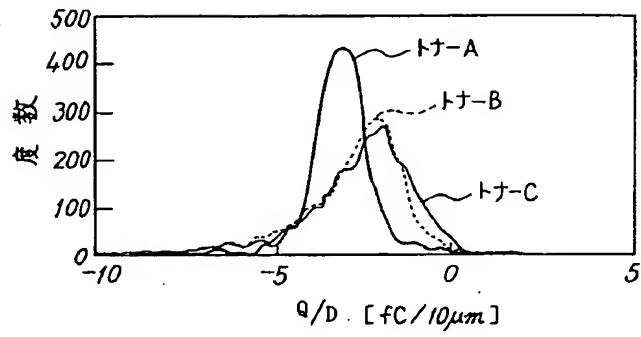
【図5】



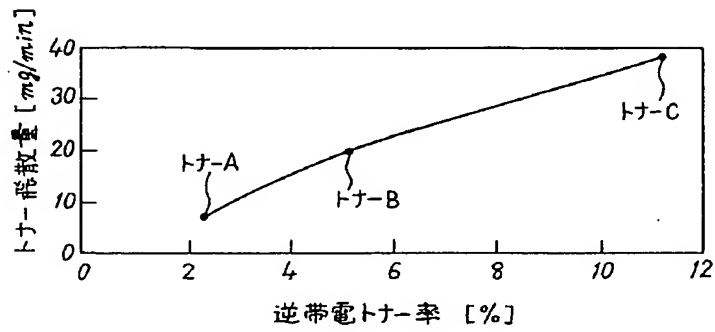
【図6】



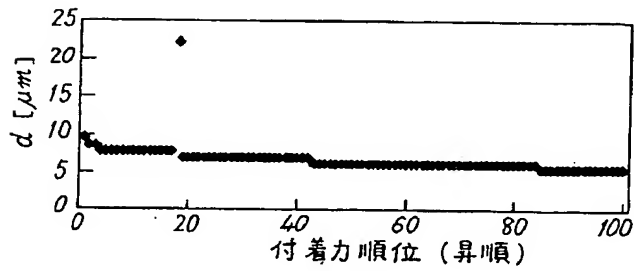
【図7】



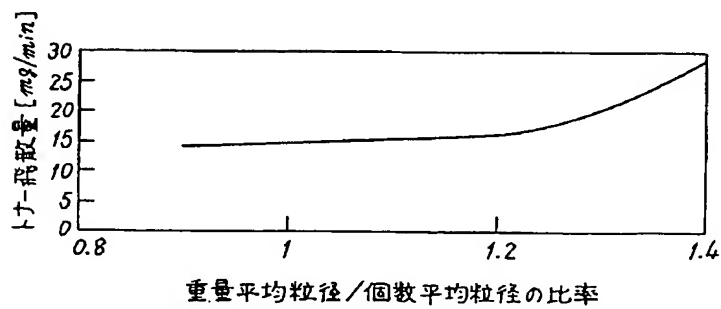
【図 8】



【図 9】

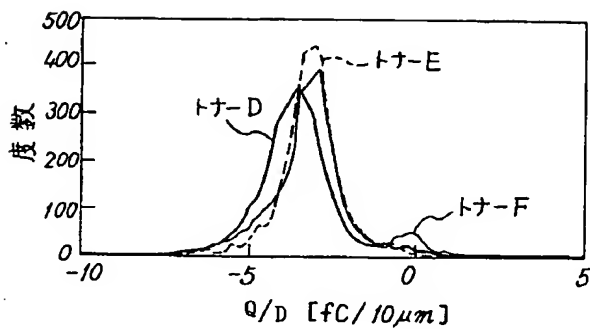


【図 10】

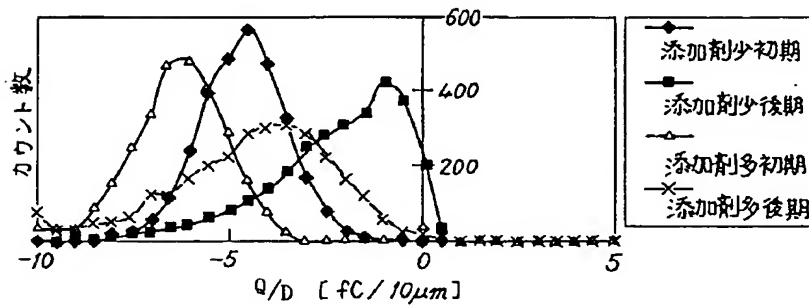




【図 1 1】



【図 1 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 トナー飛散に起因するカブリ画像を従来よりも抑えることができる画像形成装置を提供する。

【解決手段】 使用に適したトナー及び磁性キャリアを指定し、且つ、現像ローラ 43 の表面に担持された二成分現像剤中で、「 $0.2 > 10^3 \times q^2 / d^5$ 」という関係式を具備してしまうトナー粒子の個数比率を 10 [%] 以下にするように、現像装置におけるトナーの帯電に関わるパラメーターを設定した。具体的には、かかるパラメーターとして、トナー及び磁性キャリアの種類を指定するとともに、現像装置本体の剤攪拌性能（攪拌速度、マグネット磁力分布、ドクタギャップなど）を設定した。

【選択図】 図 6